

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 10 月 6 日 (06.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/094133 A1(51) 国際特許分類: H05B 33/22, C07C 211/54,  
C07D 209/86, C09K 11/06, H05B 33/14

Musubu) [JP/JP]; 〒3860018 長野県上田市常田三丁目 15 番 1 号 Nagano (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/006426

(74) 代理人: 菅原 一郎 (SUGAHARA, Ichiro); 〒2150003 神奈川県川崎市麻生区高石四丁目 15 番 1 号 エーデルワイス百合ヶ丘 504 号 Kanagawa (JP).

(22) 国際出願日: 2005 年 3 月 25 日 (25.03.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2004-089836 2004 年 3 月 25 日 (25.03.2004) JP  
特願2004-090334 2004 年 3 月 25 日 (25.03.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 保土谷化学工業株式会社 (HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2120013 神奈川県川崎市幸区堀川町 66 番地 2 Kanagawa (JP). 国立大学法人信州大学 (SHINSHU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒3908621 長野県松本市旭三丁目 1 番 1 号 Nagano (JP).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

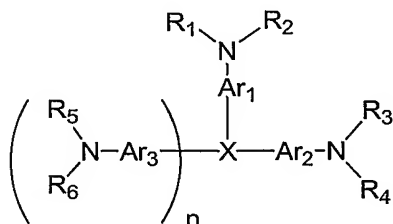
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 三木 鉄蔵 (MIKI, Tetsuzo) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 45 番地 Ibaraki (JP). 樽本 直浩 (TARUMOTO, Naohiro) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 45 番地 Ibaraki (JP). 谷口 彬雄 (TANIGUCHI, Yoshio) [JP/JP]; 〒3860018 長野県上田市常田三丁目 15 番 1 号 Nagano (JP). 市川 結 (ICHIKAWA,

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ARYLAMINE COMPOUND AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE

(54) 発明の名称: アリールアミン化合物および有機エレクトロルミネッセンス素子



(1)

conventional organic EL devices.

(57) Abstract: Disclosed is an arylamine compound represented by the general formula (1) below which has a molecular weight of not less than 1,500 and not more than 6,000. Also disclosed is an organic electroluminescent device containing such a compound. The arylamine compound has excellent hole injection/transporting characteristics, and enables to form a stable thin film. By using such a compound, an organic EL device can be greatly improved in the luminous efficiency and durability when compared with

(57) 要約: 本発明は、下記一般式 (1) で表される分子量 1500 以上 6000 以下のアリールアミン化合物、及び該化合物を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。本発明によれば、優れた正孔注入・輸送特性を有し、かつ安定な薄膜を形成可能なアリールアミン化合物が提供され、該化合物を用いることにより従来の有機 EL 素子の発光効率と耐久性を格段に向上させることができる。

WO 2005/094133 A1

## 明 細 書

アリールアミン化合物および有機エレクトロルミネッセンス素子

## 5 技術分野

本発明は、各種の表示装置に好適な自発光素子である有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子に適した化合物と素子に関するものであり、詳しくは分子量1500以上6000以下のアリールアミン化合物と、該化合物を用いた有機EL素子に関するものである。

10

## 背景技術

有機EL素子は自己発光性素子であるため、液晶素子にくらべて明るく視認性に優れ、鮮明な表示が可能であるため、活発な研究がなされてきた。

15 1987年にイーストマン・コダック社のC. W. Tangらは二層型の積層構造素子を開発することにより有機材料を用いた有機EL素子を実用的なものにした。彼らは電子を輸送する蛍光体と正孔を輸送する有機物とを積層し、両方の電荷を蛍光体の層の中に注入して発光させることにより、10V以下の電圧で1000cd/m<sup>2</sup>以上の高輝度が得  
20 られるようになった(例えば、特許文献1および特許文献2参照)。

特許文献1： 特開平8-48656号公報

特許文献2： 特許第3194657号公報

有機EL素子は、素子作製のプロセスと材料の特性の相違から、蒸着型の低分子系材料を用いた素子と塗布型の主として高分子系材料を用いた素子に分けられる。  
25

蒸着型の素子は成膜のために真空蒸着装置を必要とするが、塗布型の

素子は、塗布液を基板に塗布し、次いで塗布液中の溶媒を除去することによって容易に成膜をおこなえるので、製造工程が簡単となり、低コストで製造できる。インクジェット法やスプレーコート法、印刷法で簡便に塗布できるため、生産に高価な設備を必要としない。

- 5 塗布型の素子の作製に用いられる一般的な材料は、ポリ（１，４－フェニレンビニレン）（以後、PPVと略称する）などの高分子系の材料であった（例えば、非特許文献１参照）。

非特許文献１： Applied Physics Letters 71－1 34 ページ（1997）

- 10 また二層の役割をさらに細分化して、発光層とは別に、正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層を設けた有機EL素子が検討されている。正孔注入層や正孔輸送層を塗布によって作製するための正孔注入或いは輸送材料として、ポリ（エチレンジオキシチオフエン）／ポリ（スチレンスルフォナート）（以後、PEDOT／PSSと略称する）が広範に用いら
- 15 れている（例えば、非特許文献２参照）。

非特許文献２： Optical Materials 9 （1998） 125

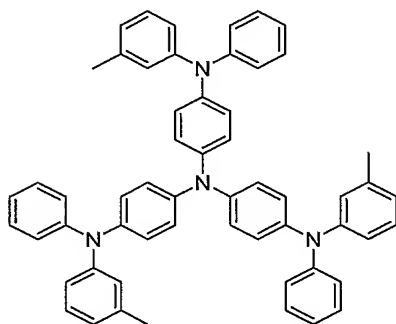
- しかし、PEDOT／PSSの塗布液は、PEDOTの分子鎖がイオンの相互相互作用を及ぼしているPSSによって水和された水性のゲル分散液であるため、酸性の水溶液である。このため、塗布液がインクジェットの吐出ヘッドなどの塗布、印刷装置を腐食させるなど、使用上の難点がある。
- 20

- また塗膜中のPSSが陽極に悪影響を与えることや、塗布液に使用した水が素子内に残存することが駆動中の劣化に繋がると指摘されている。
- 25 さらに、PEDOTのチオフエン環が電子の流入によって還元されると言われている。これらの難点を有するがゆえに、PEDOT／PSSは

十分な正孔注入・輸送材料であるとは言えず、とくに耐久性において、満足な素子特性が得られていなかった。

他方、蒸着型の素子における正孔注入・輸送材料としては、銅フタロシアニンや、下記式で表されるMTDATA：

5



やその誘導体（例えば、特許文献3参照）が提案されているが、これらは塗布によって安定な薄膜を形成させることができない。

10 特許文献3： 特開平4-308688号公報

また、有機EL素子の耐久性を高めるためには薄膜安定性の良い化合物を用いると良いとされている。薄膜安定性はアモルファス性の高い化合物ほど高く、アモルファス性の指標としてガラス転移点（T<sub>g</sub>）が用いられている（例えば、非特許文献3参照）。

15 非特許文献3： M&BE研究会Vol. 11 No. 1 32～41頁 発行年：2000（社）応用物理学会発行

ガラス転移点（T<sub>g</sub>）は高いほど良いとされているが、MTDATAのガラス転移点は76℃で、アモルファス性が高いとは言えない。そのため、有機EL素子の耐熱性などの耐久性において、また、正孔注入・輸送の特性に起因する発光効率においても、満足な素子特性が得られていなかった。

20

## 発明の開示

## ＜発明が解決しようとする課題＞

本発明の目的は、高効率、高耐久性の有機EL素子用の材料として、  
5 優れた正孔注入・輸送性を有し、かつアモルファス性に優れた、均質な化合物を提供することにある。

本発明の他の目的は、上記化合物を用いて、高効率、高耐久性の有機EL素子を提供することにある。

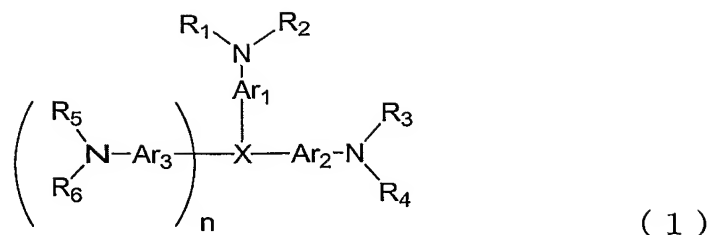
本発明に適した化合物の物理的な特性としては、(1) アモルファス  
10 性が高く塗布による成膜に適していること、(2) 正孔注入能力に優れること、(3) 正孔輸送能力を有すること、(4) 150℃以上のガラス転移点を有しており薄膜状態が安定なことをあげることができる。また、本発明に適した素子の物理的な特性としては、(1) 塗布によって成膜できること、(2) 発光効率が低いこと、(3) 最大発光輝度が高いこと、  
15 (4) 塗布によって積層素子を作製できることをあげることができる。

## ＜課題を解決するための手段＞

そこで本発明者らは、上記の目的を達成するために、分子量1500  
以上6000以下のアリールアミン化合物およびその誘導体である新規な化合物を設計して化学合成し、該化合物を用いて種々の有機EL素子  
20 を試作し、素子の特性評価を鋭意行なった結果、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明の上記目的は、一般式(1)で表される分子量1500  
0以上6000以下のアリールアミン化合物、及び、一対の電極とその間に挟まれた少なくとも一層の有機層を有する有機エレクトロルミネッ  
25 センス素子において、該化合物を、少なくとも1つの有機層の構成材料として含有する有機エレクトロルミネセンス素子を提供することによ

り達成された。



- 5 (式中、Xは単結合、CHあるいはCH<sub>2</sub>、または、NあるいはNHを表し、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub>はフェニル基、ビフェニル基またはターフェニル基を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>はそれぞれ独立にアリール基を表し、このアリール基はさらにトリフェニルアミン部分構造を形成するようにしてジアリールアミノ基で置換されていてもよく、さらに末端のアリール基は繰り返してトリフェニルアミン様の部分構造を形成するようにしてジアリールアミノ構造含有基で置換されていてもよい。nは0または1を表す。)
- 10

本発明の一般式(1)で表される分子量1500以上6000以下のアリールアミン化合物の中で好ましいのは、分子内に窒素原子を9個または10個有しているもの、特に好ましくは10個有しているものである。また、一般式(1)で表される分子量1500以上6000以下のアリールアミン化合物の中で好ましいのは、分子内にトリフェニルアミン様の部分構造を7～9個有しているものである。

15

一般式(1)中における基R<sub>1</sub>～R<sub>6</sub>の具体例としては、置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換のビフェニル基、置換もしくは無置換のナフチル基、置換もしくは無置換のターフェニル基があげられる。

20

本発明の一般式(1)で表される分子量1500以上6000以下の

アリールアミン化合物は、優れた正孔注入・輸送特性を有するばかりでなく、塗布によって安定な薄膜を容易に形成することができる。この結果、高効率、高耐久性の有機EL素子を実現できることが明らかになった。

- 5      本発明の有機EL素子は、優れた正孔注入・輸送特性を有し、かつ安定な薄膜を形成する分子量1500以上6000以下のアリールアミン化合物を用いたため、高効率、高耐久性を実現することができる。

＜発明の効果＞

- 10      本発明は、有機EL素子の正孔注入層、あるいは正孔輸送層の薄膜の材料として有用な、分子量1500以上6000以下のアリールアミン化合物であり、該化合物を用いて作製した有機EL素子である。本発明により、従来の塗布型有機EL素子の発光効率と耐久性を格段に向上させることができる。

15      図面の簡単な説明

第1図はTOF-MSのチャート図である。

第2図はTOF-MSの拡大したチャート図である。

第3図は実施例8のEL素子構成を示した図である。

第4図は実施例9のEL素子構成を示した図である。

- 20      第5図は実施例10のEL素子構成を示した図である。

第6図は実施例11のEL素子構成を示した図である。

第7図は実施例8と比較例1と2の電圧／電流密度特性を比較したグラフである。

- 25      第8図は実施例8と比較例1と2の電圧／輝度特性を比較したグラフである。

第9図は実施例8と比較例1と2の電流密度／輝度特性を比較したグ

ラフである。

第 10 図は実施例 8 と比較例 1 と 2 の電流密度／電流効率を比較したグラフである。

なお、図中の符号はそれぞれ以下のものを表す。

- 5      1 : ガラス基板
- 2 : 透明陽極
- 3 : 正孔注入層
- 4 : 正孔輸送層
- 5 : 発光層兼電子輸送層
- 10     6 : 正孔阻止層
- 7 : 陰極

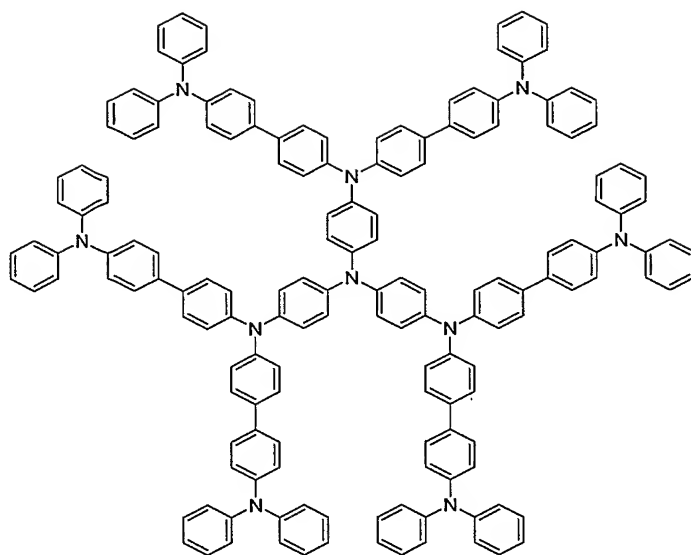
#### 発明を実施するための最良の形態

本発明のアリールアミン化合物およびその誘導体の分子量は、分子量  
15    1 5 0 0 以上 6 0 0 0 以下が好ましい。このように本発明で分子量の下  
限を定める理由は、分子量が 1 5 0 0 より小さい場合には塗布によって  
安定な薄膜を形成することができなかつたり、作製した有機 EL 素子の  
駆動時に結晶化などの欠陥を引き起こすからである。一方、分子量を 6  
0 0 0 以下とする理由は、化学合成時に異なる分子量の化合物が副生し  
20    て分離することが難しいからである。

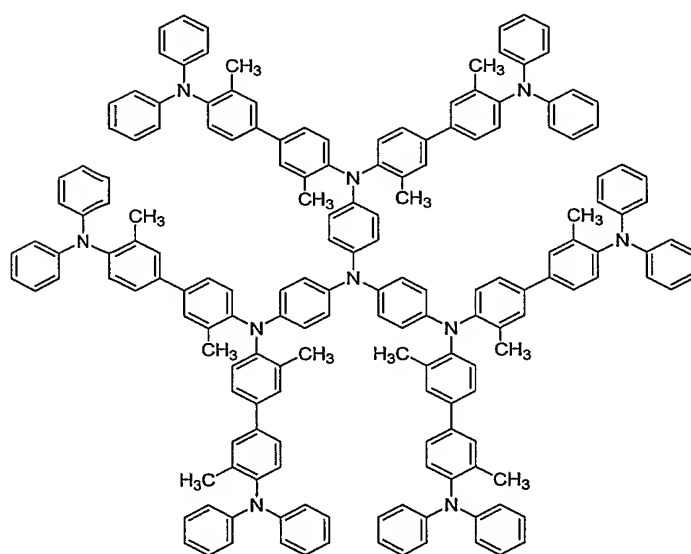
本発明の、分子量 1 5 0 0 以上 6 0 0 0 以下のアリールアミン化合物  
は、アリールアミンとアリールハライドをウルマン反応などによって縮  
合することによって合成することができる。

一般式 (1) で表されるアリールアミン化合物の中で、好ましい化合  
25    物の具体例を以下に示すが、本発明は、これらの化合物に限定されるも  
のではない。



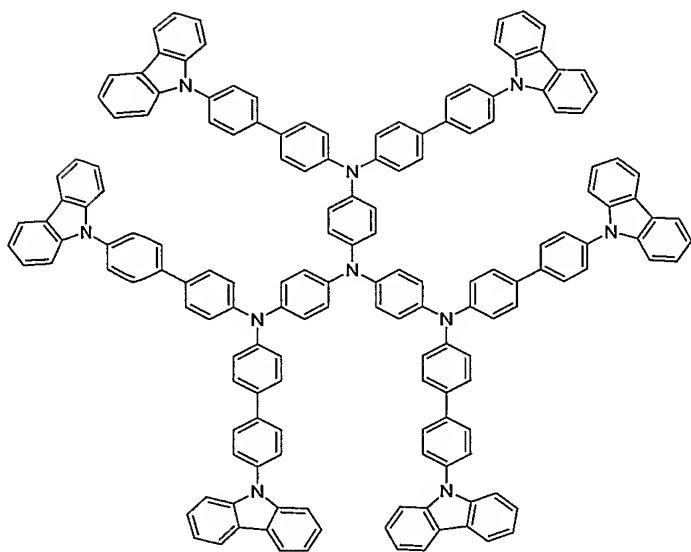


( 2 )

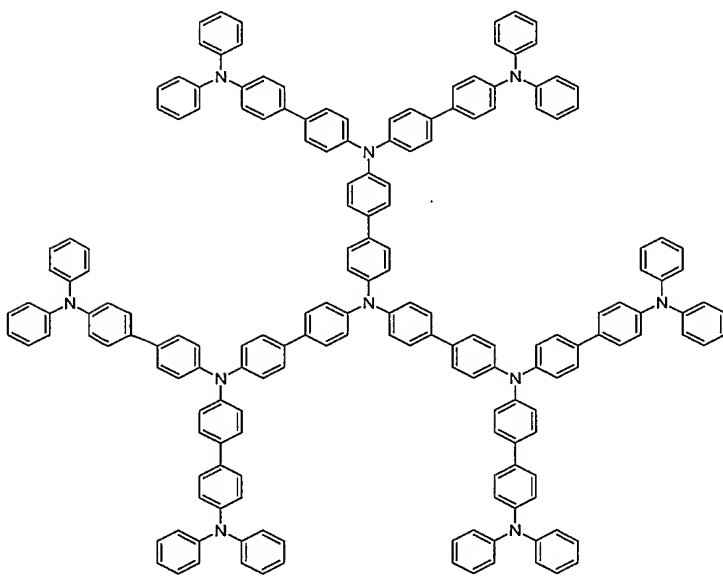


( 3 )

9

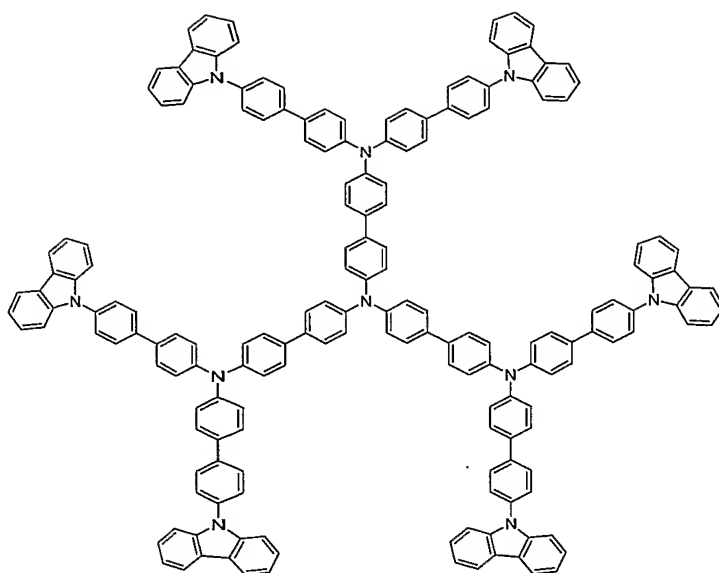


( 4 )

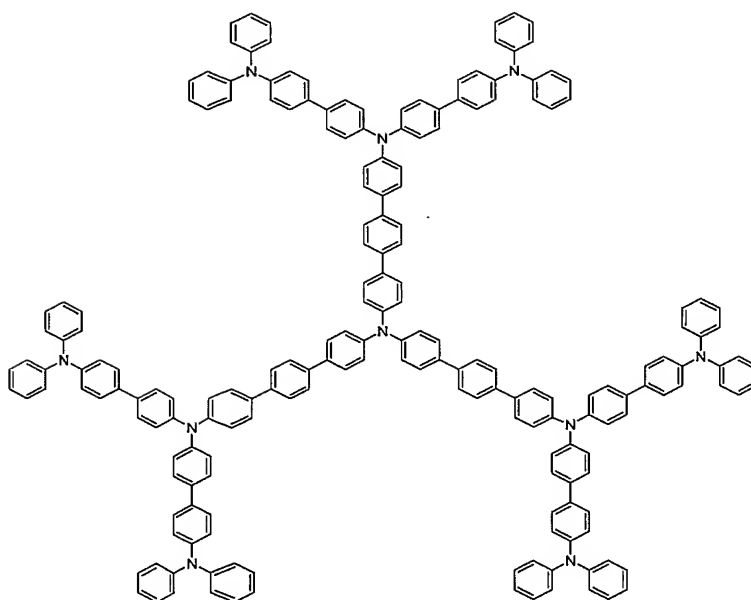


( 5 )

10

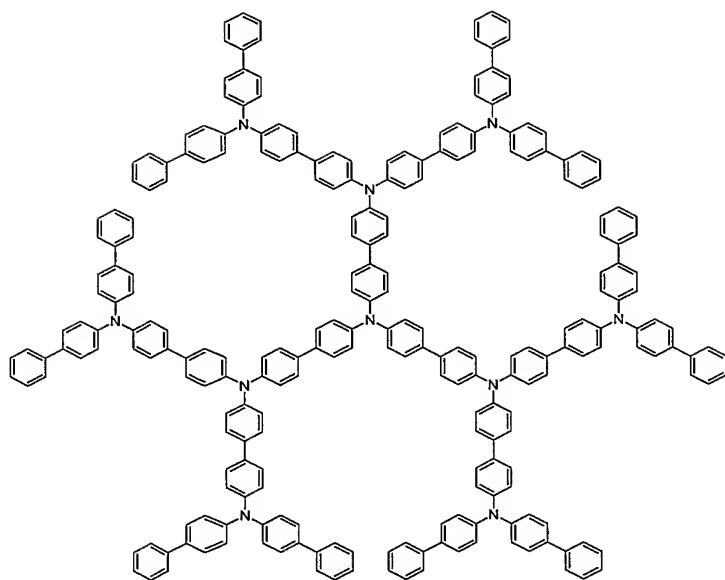


( 6 )

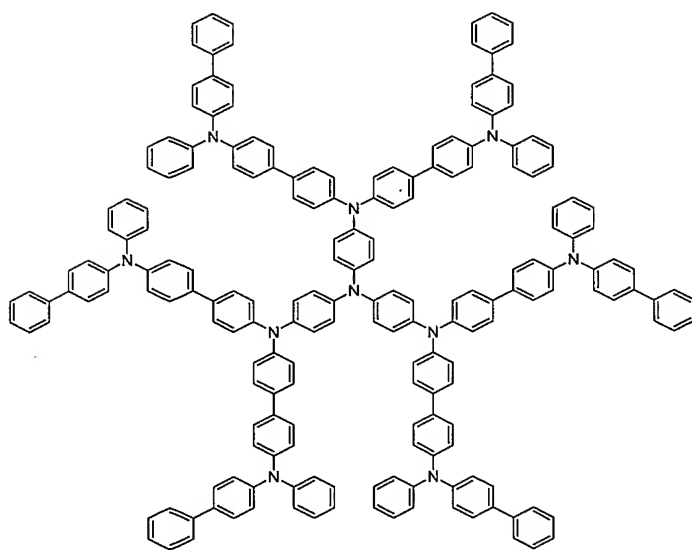


( 7 )

11

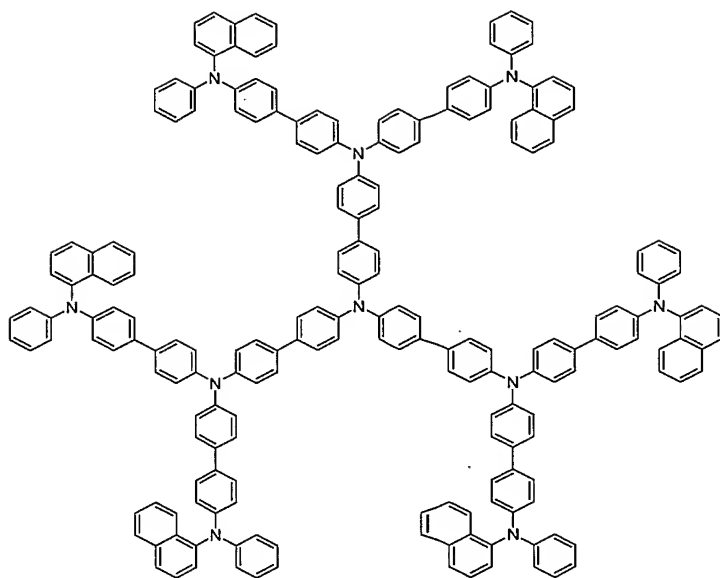


( 8 )

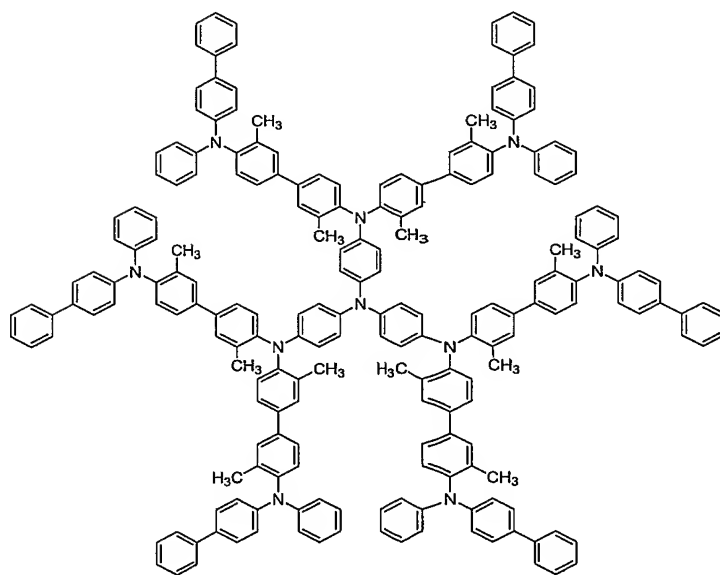


( 9 )

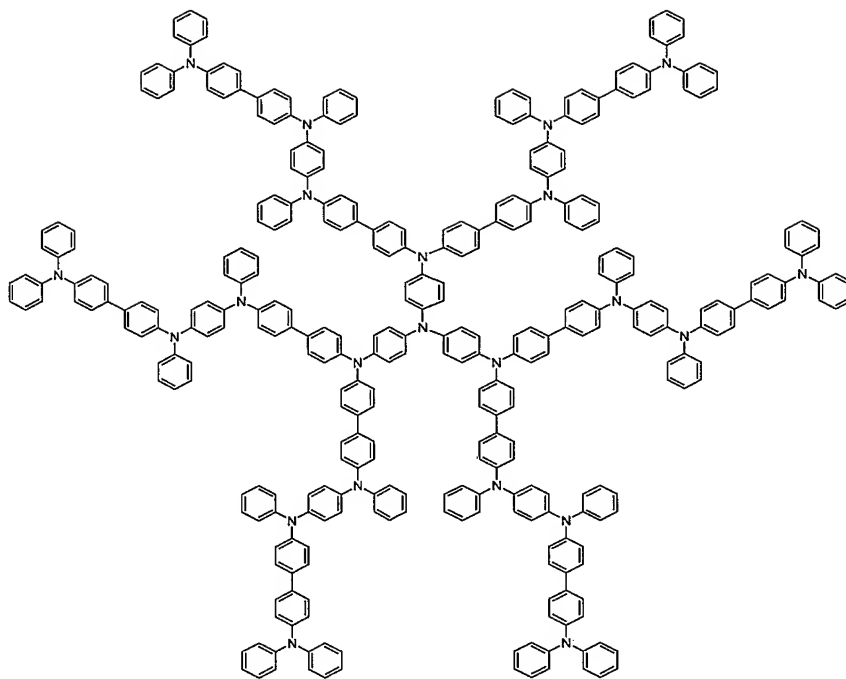
12



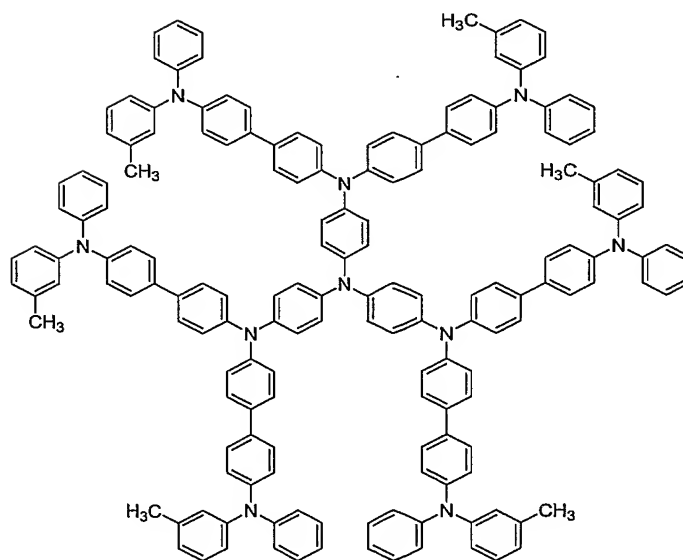
( 1 0 )



( 1 1 )



( 1 2 )



( 1 3 )

- 5 尚、「ジアリールアミノ構造含有基」としては、上記例示化合物に示されているように、4-(ジアリールアミノ)フェニル基や、4-(ジ

アリールアミノ) フェニル基を構成する一部のフェニル基あるいはフェニレン基に置換基を有するものが挙げられる。また、本明細書において「トリフェニルアミン様の部分構造」とは、無置換のトリフェニルアミン構造の他に、置換基を有するトリフェニルアミン構造および上記式  
5 (4) や (6) の化合物が有する末端構造を包含するものである。

本発明の化合物の精製はカラムクロマトグラフによる精製、溶媒による再結晶や晶析法などによって行った。カラム精製などにより単一分子種にまで精製することができた。化合物の構造は元素分析などによって同定した。本発明の化合物が有する特徴の一つは、分子量が大きいにもかかわらず、高分子材料のような多種の分子種の混合物ではなく、単一の分子種で構成されていることである。  
10

本発明者らは、単一分子種であることを実証する手段として、化合物をイオン化して電位差空間をドリフトさせて検出する、飛行時間型質量分析装置(以後、TOF-MSと略称する)を用いた。TOF-MSを用いた分析結果は、本発明に用いた化合物の均質性を実証している。高純度の単一分子種であるために、有機EL素子の耐久劣化の要因である不純物によるキャリアトラップが少なく、有機EL素子を構成する有機層として好適である。  
15

化合物の物性値として、DSC測定(T<sub>g</sub>)と融点の測定を行った。融点は蒸着性の指標となり、ガラス転移点(T<sub>g</sub>)は薄膜状態の安定性の指標となる。融点とガラス転移点は、粉体を用いて、マックサイエンス製の示差走査熱量測定装置を用いて測定した。  
20

また仕事関数は、ITO基板の上に100 nmの薄膜を作成して、理研計器製の大気中光電子分光装置AC2を用いて測定した。仕事関数は正孔注入能力の指標となるものである。  
25

本発明の化合物は、塗布液を作製し、塗布によって薄膜を成膜して有

機EL素子を作製することができる。塗布液を作製するために用いる溶媒にはシクロヘキサンやTHF、トリクロロエタンやo-ジクロロベンゼンなどの溶媒が適している。塗付液には発光材料や電子輸送材料などの機能性の化合物を混合することができる。

5 塗布液を用いた成膜方法として、スピンコート法、キャストイング法、マイクログラビア法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法などの塗布方法を用いることができる。

10 塗膜の厚さは、有機EL素子の駆動電圧と耐久性が最適となるように選択できる。少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと有機EL素子の駆動電圧が高くなって好ましくない。従って、塗膜の膜厚は、例えば1nmから1 $\mu$ mであり、好ましくは10～200nmである。

15 本発明の有機EL素子の構造としては、基板上に順次に、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層兼電子輸送層、正孔阻止層、陰極からなるもの、また、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層、陰極からなるものがあげられる。これらの多層構造においては、例えば、陽極、正孔注入層兼正孔輸送層兼発光層兼電  
20 子輸送層、正孔阻止層、陰極からなるものように、何層かの有機層の機能を兼用することによって、有機層の数を少なくすることができる。また、本発明の有機EL素子は、上記以外の新たな機能層を有してもよい。

本発明の陽極としては、ITO、NESA、酸化スズのような仕事関数の大きな電極材料が用いられる。正孔注入層としては、本発明のアリ  
25 ールアミン化合物や高分子材料の塗膜を用いる。この塗膜の上に低分子材料を蒸着したり、高分子材料を重ねて塗布することによって、正孔輸



送層や発光層などを積層することができる。高分子材料の例としては、PEDOT/PPSや、正孔輸送性の芳香族アミンを側鎖または主鎖に有する重合性の高分子などがあげられる。

また、銅フタロシアニン（以後、CuPcと略称する）やスターバースト型のトリフェニルアミン誘導体、ナフタレンアミン化合物などの材料を蒸着して用いることができる。

正孔輸送層としては、本発明のアリールアミン化合物のほか、ベンジジン誘導体であるN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(m-トリル)ベンジジン（以後、TPDと略称する）やN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ( $\alpha$ -ナフチル)ベンジジン（以後、NPDと略称する）、種々のトリフェニルアミンの2量体や3量体、4量体を用いることができる。

本発明の発光層、あるいは電子輸送層としては、本発明のアリールアミン化合物に発光材料や電子輸送材料を混合したものや、高分子材料に電子輸送材料を混合したものをを用いることができる。高分子材料の例としては、ポリジアルキルフルオレン誘導体、ポリ(N-ビニルカルバゾール)（以後、PVKと略称する）、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリシロキサンなどがあげられる。また、各種の発光材料や、カルバゾール誘導体、キノリンのアルミ錯体、オキサゾール誘導体などの電子輸送材料を用いることができる。

また、発光層に例えば、キナクリドン、クマリン6、ルブレンなどの蛍光色素、あるいはフェニルピリジンのイリジウム錯体などの燐光発光材料など、ドーパントと称されている発光材料を添加することや、オキサゾール誘導体、トリアゾール誘導体などの電子輸送材料を添加することによって、本発明の有機EL素子の性能を高めることができる。

本発明の有機EL素子は正孔阻止層や電子注入層を有していても良い。正孔阻止層としてはバソクプロインやオキサゾール誘導体などを用

いることができる。電子注入層としてはフッ化リチウムなどを用いることができる。本発明の陰極としては、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムなどの金属、およびそれらのうち1つ以上と銀やインジウムなどとの合金のような仕事関数の小さな電極材料が用いられる。

5

### <実施例>

以下、本発明の実施の形態について、実施例により具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

10

#### 実施例 1

(4, 4', 4''-トリス [N, N-ビス (4'-ジフェニルアミノビフェニル-4-イル)] トリフェニルアミン (以後、TPA-9 と略称する) (2) の合成)

15 窒素雰囲気下に、アセトアミド 12.4 g、4-ヨード-4'-ジフェニルアミノビフェニル 45.0 g、炭酸カリウム 20.9 g、銅粉 2.0 g、亜硫酸水素ナトリウム 1.1 g、ジフェニルエーテル 15 ml を攪拌しながら 210℃ で 10 時間反応させた。反応終了後トルエン 400 ml を加えて 1 時間攪拌した後、熱ろ過し、ろ液を濃縮してアセチル

20 体の粗晶を得た。粗晶にイソプロピルアルコール 220 ml と炭酸カリウム 11.8 g を加えて 7 時間還流した。反応液を濃縮して脱アセチル体の粗製物を得た。乾燥させた粗製物をカラムクロマトグラフによって精製し、N, N-ビス-(4'-ジフェニルアミノフェニル-4-イル)アミンの白色粉体 11.6 g を得た。

25 脱水トルエン 7 ml に、N, N-ビス (4'-ジフェニルアミノフェニル-4-イル)アミン 1.00 g、トリス (4-ブロモフェニル)アミ

ン 0.23 g、ナトリウムターシャリーブトキシド 0.26 g、酢酸パラジウム (II) 0.02 g、亜硫酸水素ナトリウム 0.003 g を加えて加熱し、還流下で、トリターシャリーブチルフォスフィン脱水トルエン 3 ml に溶解した溶液を加えて 4 時間反応させた。

- 5 反応終了後、トルエン 60 ml を加えて 1 時間攪拌した後、熱ろ過した。放冷後、ろ液中の沈殿物を再度ろ過して粗製物を得た。乾燥させた粗製物をカラムクロマトグラフ（担体：シリカゲル、溶離液：クロロホルム／ヘキサン＝5／3）によって精製し、TPA-9 を 0.33 g（収率 31％）得た。

- 10 精製した後、得られた白色粉体について元素分析によって化学構造を同定した。元素分析の結果は以下の通りであった。

理論値（炭素 88.17％）（水素 5.94％）（窒素 6.35％）

実測値（炭素 87.85％）（水素 5.98％）（窒素 6.17％）

- 15 同定した化合物を質量分析装置である MALDI-TOF-MS（Perspective Biosystem Inc., 信州大学繊維学部機能高分子学科）を用いて分析した。TOF-MS の測定結果を第 1 図に、拡大図を第 2 図に示した。

- 20 TOF-MS の結果より TPA-9 が、2206、2207、2205、2208、2210 などの分子量を有する、単一の化学構造の同位体群であることを確認した。以上の結果から本発明の化合物が、1500 以上という高い分子量を有するにもかかわらず、高純度かつ均質であることは明白である。

## 実施例 2

- 25 (4, 4', 4''-トリス [N, N-ビス (4'-ジフェニルアミノ-3, 3'-ジメチルビフェニル-4-イル) アミノ] トリフェニルアミン (以

後、DM-TPA-9と略称する)(3)の合成)

脱水トルエン150mlに、N,N-ビス(4'-ジフェニルアミノ-3,3'-ジメチルビフェニル-4-イル)アミン10g、トリス(4-ブロモフェニル)アミン2.18g、ターシャリーブトキシナトリウム2.6g、酢酸パラジウム(II)0.015gを加え、60℃に加  
5 熱した後、トリターシャリーブチルフォスフィン0.055gを加えて95℃で11時間反応させた。

反応終了後、トルエン100mlを加えて1時間撹拌した後、45℃  
10 まで放冷し、熱ろ過した。ろ液を濃縮して粗製物19gを得た。乾燥させた粗製物をカラムクロマトグラフ(担体:シリカゲル、溶離液:トルエン/ヘキサン=1/1)によって精製し、DM-TPA-9を3.53g(収率32%、融点220.0-222.5℃)得た。

### 実施例3

15 (4,4',4''-トリス{N,N-ビス[4'-(カルバゾール-9-イル)ビフェニル-4-イル]アミノ}トリフェニルアミン(以後、CZ-TPA-9と略称する)(4)の合成)

脱水トルエン200mlに、N,N-ビス[4'-(カルバゾール-9-イル)ビフェニル-4-イル]アミン10g、トリス(4-ブロモフェ  
20 ニル)アミン2.4g、ターシャリーブトキシナトリウム2.85g、酢酸パラジウム(II)0.017gを加え、60℃に加熱した後、トリターシャリーブチルフォスフィン0.06gを加えて95℃で12時間反応させた。

反応終了後、トルエン100mlを加えて1時間撹拌した後、45℃  
25 まで放冷し、熱ろ過した。ろ液を濃縮して粗製物33gを得た。乾燥させた粗製物をトルエン200mlに入れ、1時間還流撹拌した後、ろ過

を行った。残留物をTHF 200 ml に溶解させ、不溶分をろ過により取り除いた後、このろ液をメタノール 300 ml 中に滴下することによって結晶を析出させ、CZ-TPA-9 を 2.55 g (収率 24%、融点 249.5-252.0℃) 得た。

5

#### 実施例 4

(1', (1'')', (1''))-トリス [N, N-ビス (4'-ジフェニルアミノビフェニル-4-イル) アミノ]-トリス-4, 4'-ビフェニルアミン (以後、BP-TPA-9 と略称する) (5) の合成)

10 脱水トルエン 50 ml に、N, N-ビス (4'-ジフェニルアミノビフェニル-4-イル)-4-ブロモアニリン 3.6 g、トリフェニルアミン-4, 4', 4''-ボロン酸 0.5 g、2 M 炭酸ナトリウム 2.6 ml を加えた後、窒素気流下でテトラキス (トリフェニルフォスフィン) パラジウム (0) 0.023 g を加えて 85℃ で 96 時間反応させた。

15 反応終了後、トルエン 100 ml を加えて 80℃ で 1 時間攪拌した後、45℃ まで放冷し、反応液を分液ロートに移した。トルエン層を水洗した後、ナスフラスコに移し、溶媒を 30 ml 濃縮し結晶を析出させた。結晶をろ過し、粗製物を THF 30 ml に溶解させ、室温でトルエン 60 ml に滴下することによって結晶を析出させ、BP-TPA-9 を 0.42 g (収率 12.7%、融点 222.0-225.0℃) 得た。

20

晶析をさらに二回繰り返して精製した白色粉体について元素分析によって化学構造を同定した。元素分析の結果は以下の通りであった。  
理論値 (炭素 88.78%) (水素 5.46%) (窒素 5.75%)  
実測値 (炭素 89.09%) (水素 5.74%) (窒素 5.68%)

25

#### 実施例 5

本発明の化合物とMTDATAについて、示差走査熱量測定装置（マックサイエンス製）によってガラス転移点を求めた。測定結果は以下の通りであり、本発明の化合物が顕著に高いガラス転移点を有することが確認された。

5	TPA-9	ガラス転移点	: 188℃
	DM-TPA-9	ガラス転移点	: 173℃
	CZ-TPA-9	ガラス転移点	: 221℃
	BP-TPA-9	ガラス転移点	: 204℃
	MTDATA	ガラス転移点	: 76℃

10

#### 実施例 6

本発明のTPA-9（2）をITO基板上に1, 1, 2-トリクロロエタンに2質量%の濃度で溶解させた後、塗布液をスピンコート法によって塗膜し、真空オーブン中100℃で乾燥させて約20nmの正孔注入層を成膜した。偏光顕微鏡観察によって、本発明の合成例の化合物では均一でかつ欠陥のない薄膜であることが観察された。

15

#### 実施例 7

塗布によって作製した本発明の化合物の薄膜について、大気中光電子分光装置（理研計器製、AC2）で仕事関数を測定した。測定結果を次に示す。

20

	TPA-9	仕事関数	: 5.06 eV
	DM-TPA-9	仕事関数	: 5.07 eV
	CZ-TPA-9	仕事関数	: 5.26 eV
25	BP-TPA-9	仕事関数	: 5.21 eV

以上の結果から本発明の有機EL素子に用いた化合物を用いて作製

した薄膜は、正孔注入・輸送層として適性なエネルギー準位を有しているといえる。

#### 実施例 8

- 5      有機 EL 素子は、第 3 図に示すように、ガラス基板 1 上に透明陽極 2 として ITO 電極をあらかじめ形成したものの上に、正孔注入層 3、正孔輸送層 4、発光層兼電子輸送層 5、陰極（アルミニウムマグネシウム電極）7 の順に積層して作製した。

- 10      膜厚 150 nm の ITO を成膜したガラス基板 1 を有機溶媒洗浄後に、酸素プラズマ処理を行って表面を洗浄した。

ITO 基板の上に、1, 1, 2-トリクロロエタンに溶解させた TPA-9 (2) の塗布液をスピンコート法によって塗膜し、真空オーブン中 100 °C で乾燥させて約 20 nm の正孔注入層 3 を成膜した。これを、真空蒸着機内に取り付け 0.001 Pa 以下まで減圧した。

- 15      続いて、正孔輸送層 4 として、TPD を蒸着速度 0.6 Å/s で約 30 nm 形成した。次に、発光層兼電子輸送層 5 として Alq を蒸着速度 0.6 Å/s で約 50 nm 形成した。ここまでの蒸着をいずれも真空を破らずに連続して行なった。最後に、陰極蒸着用のマスクを挿入して、MgAg の合金を 10 : 1 の比率で約 200 nm 蒸着して陰極 7 を形成  
20      した。作製した素子は、真空デシケーター中に保存し、大気中、常温で特性測定を行なった。

- 25      このように形成された本発明の有機 EL 素子の特性を 400 mA/cm<sup>2</sup> の電流密度を負荷した場合の発光輝度、発光輝度/電圧で定義される発光効率と、さらに電流密度負荷を増大させたときの破過前の最大輝度で評価した。この方法によって測定された最大輝度は素子の電氣的な安定性を反映しているため、有機 EL 素子の耐久性の指標となる。

有機EL素子に  $400 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度を負荷すると、 $25000 \text{ cd/m}^2$  の安定な緑色発光が得られた。この輝度での発光効率は  $5.10 \text{ cd/A}$  と高効率であった。この時の素子電圧は  $14.0 \text{ V}$  であった。さらに負荷を増大させると最大輝度  $21000 \text{ cd/m}^2$  を示して素子は劣化した。

#### 比較例 1

比較のために、正孔注入層3の材料をMTDATAに代えてその特性を調べた。MTDATAでは塗布によって均一で欠陥のない薄膜を作製することができないため、蒸着によって薄膜を作製した。すなわち、ITO基板を真空蒸着機内に取り付け  $0.001 \text{ Pa}$  以下まで減圧し、正孔注入層3としてMTDATAを蒸着速度  $0.6 \text{ Å/s}$  で約  $20 \text{ nm}$  形成した。続いて実施例5と同様に、正孔輸送層、発光層兼電子輸送層、陰極をすべて蒸着によって形成した。これらの蒸着はいずれも真空を破らずに連続して行なった。

MTDATAを用いた有機EL素子に  $400 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度を負荷すると、 $15300 \text{ cd/m}^2$  の緑色発光が得られた。この輝度での発光効率は  $3.90 \text{ cd/A}$  であった。この時の素子電圧は  $14.8 \text{ V}$  であった。さらに負荷を増大させると最大輝度  $16000 \text{ cd/m}^2$  を示して素子は劣化した。

#### 比較例 2

さらに比較のために、正孔注入層3の材料を銅フタロシアニンに代えて、その特性を調べた。比較例1のMTDATAに代えて、精製した銅フタロシアニンを、蒸着速度  $4 \text{ nm/min}$  で約  $20 \text{ nm}$  形成した。続いて比較例1と同様にして素子を作製した。



銅フタロシアニンを用いたE L 素子  $400 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の電流密度を負荷すると、 $16200 \text{ cd} / \text{m}^2$  の緑色発光が得られた。この輝度での発光効率は  $4.12 \text{ cd} / \text{A}$  であった。この時の素子電圧は  $12.4 \text{ V}$  であった。さらに負荷を増大させると最大輝度  $18000 \text{ cd} / \text{m}^2$  を示して素子は劣化した。

以上の結果から本発明の有機E L 素子の発光効率と耐久性が、従来の有機E L 素子より優れていることが明白である。

#### 実施例 9

有機E L 素子は、第4図に示すように、ガラス基板1上に透明陽極2としてITO電極をあらかじめ形成したものの上に、正孔注入層兼正孔輸送層3および4、発光層兼電子輸送層5、陰極（アルミニウムマグネシウム電極）7の順に積層して作製した。膜厚  $150 \text{ nm}$  のITOを成膜したガラス基板1を有機溶媒洗浄後に、酸素プラズマ処理をして表面を洗浄した。

実施例8と同様に、ITO基板の上にTPA-9(2)をスピンコート法によって塗膜し、真空オーブン中で乾燥させて約  $50 \text{ nm}$  の正孔注入層兼正孔輸送層3および4を成膜した。これを、真空蒸着機内に取り付け  $0.001 \text{ Pa}$  以下まで減圧した。次に、発光層兼電子輸送層5としてAlqを蒸着速度  $0.6 \text{ Å} / \text{s}$  で約  $50 \text{ nm}$  形成した。最後に、陰極蒸着用のマスクを挿入して、MgAgの合金を蒸着して陰極7を形成した。

有機E L 素子に  $400 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の電流密度を負荷すると、 $8100 \text{ cd} / \text{m}^2$  の安定な緑色発光が得られた。

#### 実施例 10

第5図に示すような、発光層兼電子輸送層5と陰極（アルミニウムマグネシウム電極）7間に正孔阻止層を積層した素子を作製した。有機EL素子を、正孔注入層兼正孔輸送層3および4と、発光層兼電子輸送層5をそれぞれに塗布膜として積層し、その上に正孔阻止層6と陰極を蒸着で積層することによって作製した。すなわち実施例8と同様に、ITO基板の上にTPA-9(2)をスピンコート法によって塗膜し、真空オーブン中で乾燥させて約20nmの正孔注入層兼正孔輸送層3および4を成膜した。

続いて、PVKの塗布液〔PVKと2-(4-ビフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール（以後、PBDと略称する）、クマリン6を10:3:0.2の割合でo-ジクロロベンゼンに溶解したもの〕をスピンコート法によって塗膜し、真空オーブン中100℃で乾燥させて約70nmの発光層兼電子輸送層5を成膜した。次に、バソクプロイン（以後、BCPと略称する）を蒸着して正孔阻止層6とした。最後に、陰極蒸着用のマスクを挿入して、MgAgの合金を蒸着して陰極7を形成した。

このようにして作成した有機EL素子に300mA/cm<sup>2</sup>の電流密度を負荷すると、2800cd/m<sup>2</sup>の安定な緑色発光が得られた。

## 実施例11

有機EL素子は、第6図に示すように、ガラス基板1上に透明陽極2としてITO電極をあらかじめ形成したものの上に、正孔注入層兼正孔輸送層兼発光層兼電子輸送層3、4および5を塗付膜で作成し、正孔阻止層6と陰極（アルミニウムマグネシウム電極）7を蒸着で積層して作製した。

ITO基板の上にTPA-9(2)の塗布液（PVKとPBD、クマ

リン6を10:3:0.2の割合で1,1,2-トリクロロエタンに溶解させたもの)をスピコート法によって塗膜し、真空オーブン中100℃で乾燥させて約70nmの正孔注入層兼正孔輸送層兼発光層兼電子輸送層3、4および5を成膜した。次に、BCPを蒸着して正孔阻止層6とした。最後に、陰極蒸着用のマスクを挿入して、MgAgの合金を蒸着して陰極7を形成した。

有機EL素子に6.3Vの電圧を負荷すると、400cd/m<sup>2</sup>の安定な緑色発光が得られた。

以上の結果から、本発明のアリールアミン化合物を用いて作成した有機EL素子の発光特性と耐久性が、従来の有機EL素子より優れていることが明白である。

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2004年3月25日出願の日本特許出願(特願2004-089836)、2004年3月25日出願の日本特許出願(特願2004-090334)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

20

#### 産業上の利用の可能性

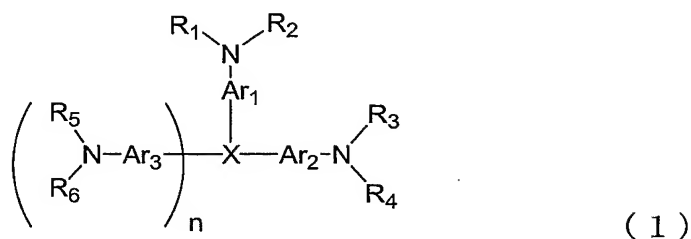
本発明の分子量1500以上6000以下のアリールアミン化合物は、アモルファス性が高く塗布によって薄膜を形成することができ、薄膜状態が安定であるため、有機EL素子用の化合物として優れている。

本発明のアリールアミン化合物を塗布した薄膜を正孔注入層、あるいは正孔輸送層として用いて有機EL素子を作製することにより、従来の塗

布型の有機EL素子の発光効率と耐久性を格段に改良することができる。  
例えば、家庭電化製品や照明の用途への展開が可能となった。

## 請 求 の 範 囲

1. 下記一般式（1）で表される分子量1500以上6000以下のアリアルアミン化合物。



（式中、Xは単結合、CHあるいはCH<sub>2</sub>、または、NあるいはNHを表し、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub>はフェニル基、ビフェニル基またはターフェニル基を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>はそれぞれ独立にアリアル基を表し、このアリアル基はさらにトリフェニルアミン部分構造を形成するようにしてジアリアルアミノ基で置換されていてもよく、さらに末端のアリアル基は繰り返してトリフェニルアミン様の部分構造を形成するようにしてジアリアルアミノ構造含有基で置換されていてもよい。nは0または1を表す。）

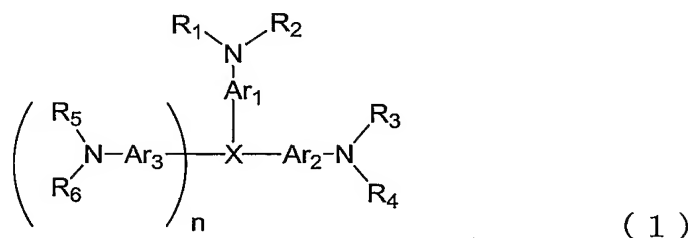
2. 分子内に窒素原子を9個または10個有する、請求項1記載のアリアルアミン化合物。

3. 分子内に窒素原子を10個有する、請求項2記載のアリアルアミン化合物。

4. 分子内にトリフェニルアミン様の部分構造を7～9個有する、請求項1～請求項3いずれかの項に記載のアリアルアミン化合物。

5. 一対の電極とその間に挟まれた少なくとも一層の有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、下記一般式（1）で

表される分子量 1 5 0 0 以上 6 0 0 0 以下のアリールアミン化合物を、少なくとも 1 つの有機層の構成材料として含有する、有機エレクトロルミネッセンス素子。



(式中、Xは単結合、CHあるいはCH<sub>2</sub>、または、NあるいはNHを表し、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub>はフェニル基、ビフェニル基またはターフェニル基を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>はそれぞれ独立にアリール基を表し、このアリール基はさらにトリフェニルアミン部分構造を形成するようにしてジアリールアミノ基で置換されていてもよく、さらに末端のアリール基は繰り返してトリフェニルアミン様の部分構造を形成するようにしてジアリールアミノ構造含有基で置換されていてもよい。nは0または1を表す。)

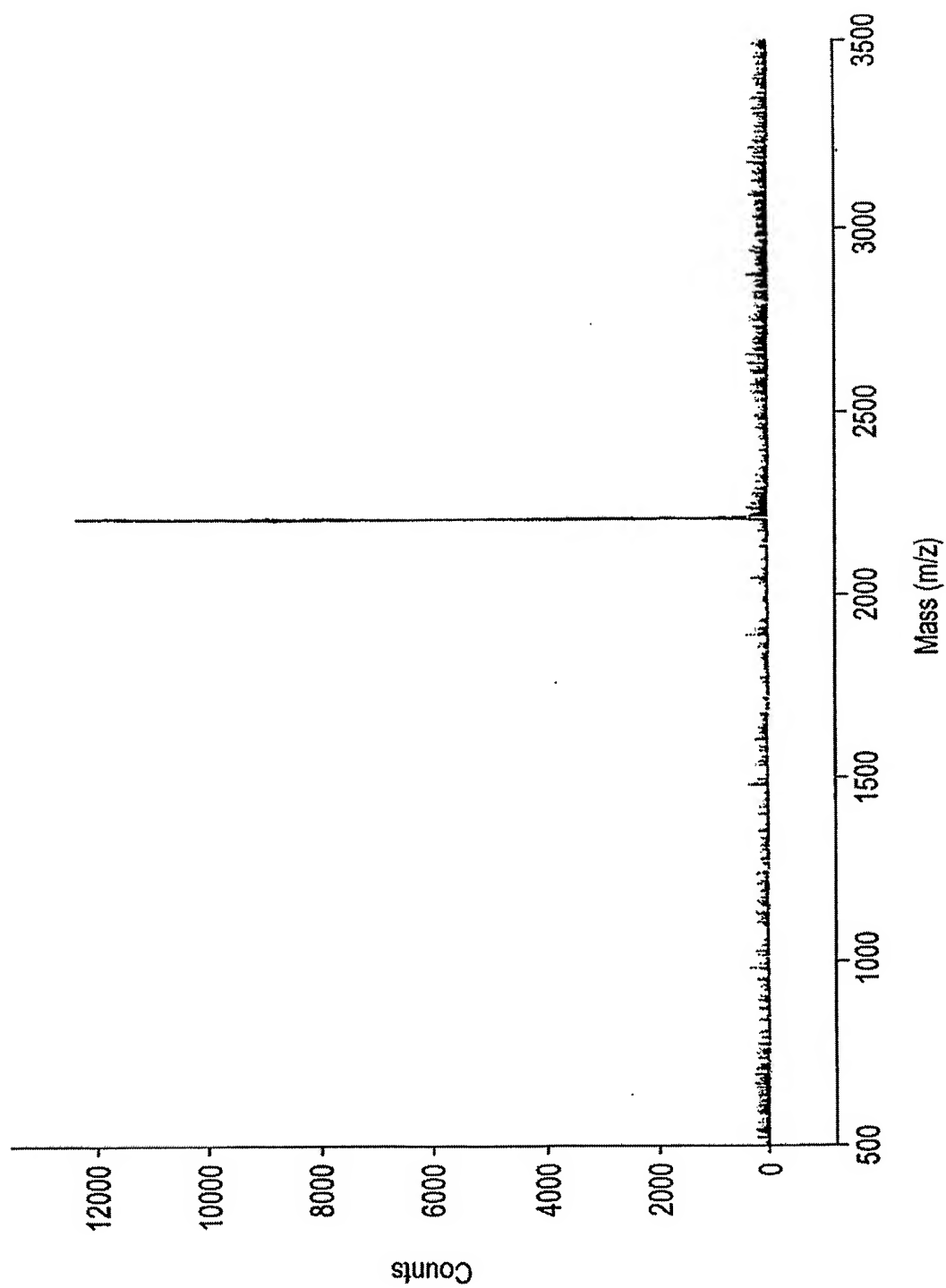
6. 上記アリールアミン化合物が分子内に窒素原子を9個または10個有する、請求項5記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

7. 上記アリールアミン化合物が分子内に窒素原子を10個有する、請求項6記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

8. 上記アリールアミン化合物が分子内にトリフェニルアミン様の部分構造を7～9個有する、請求項5～請求項7いずれかの項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

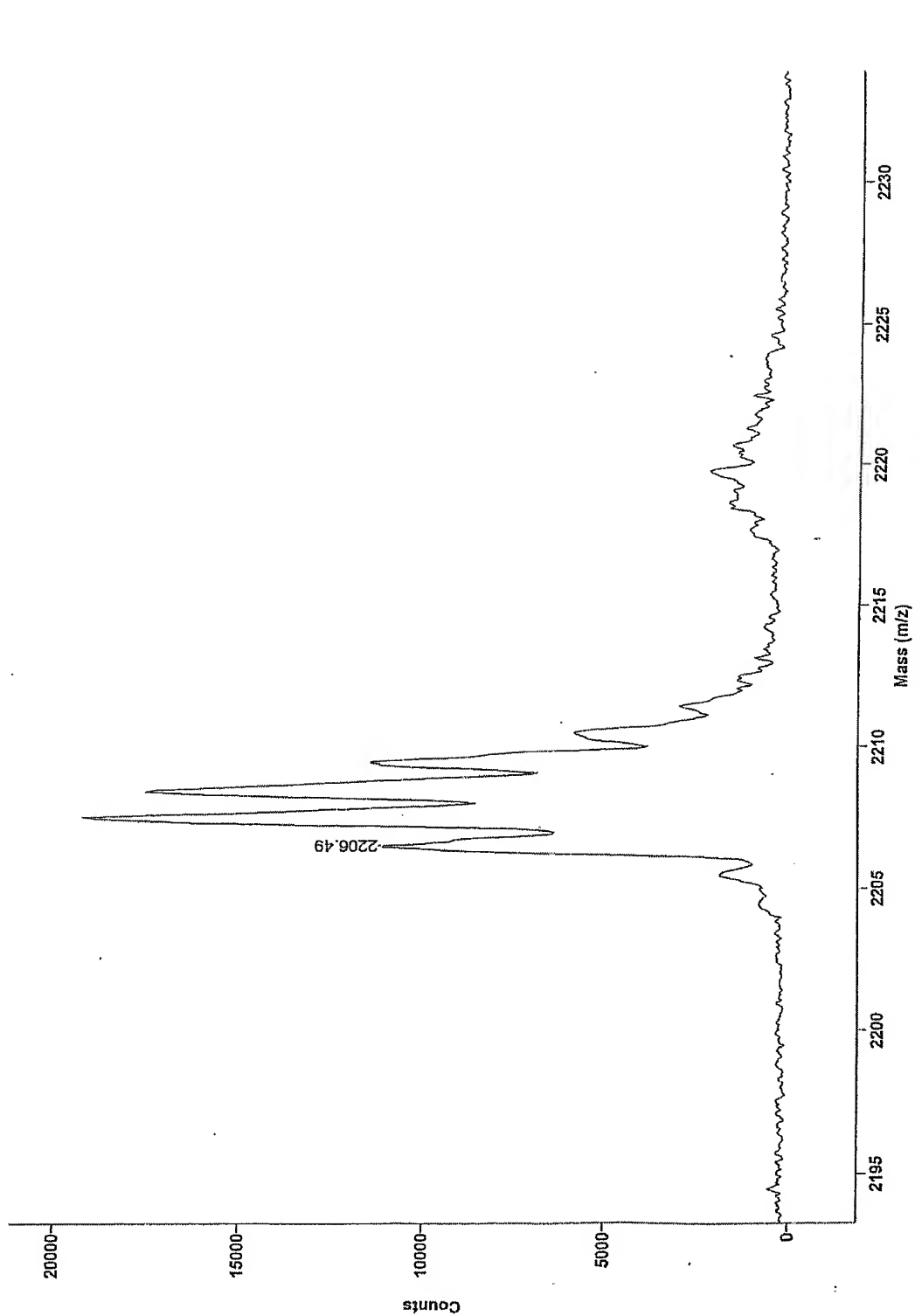
1/8

第1図



2/8

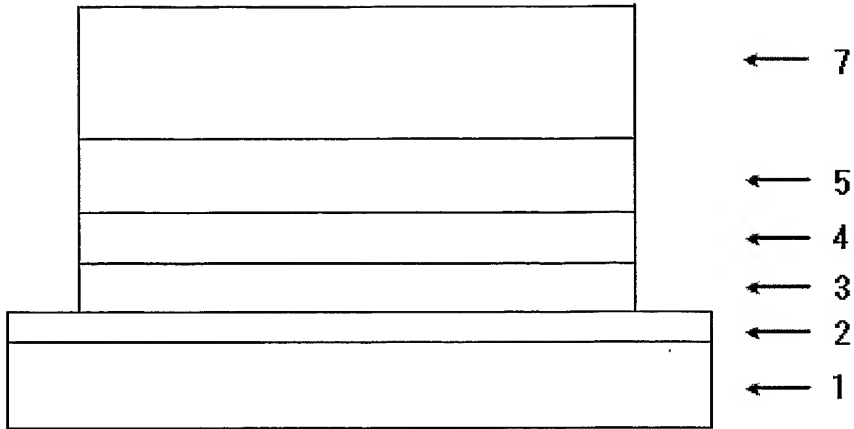
第2図



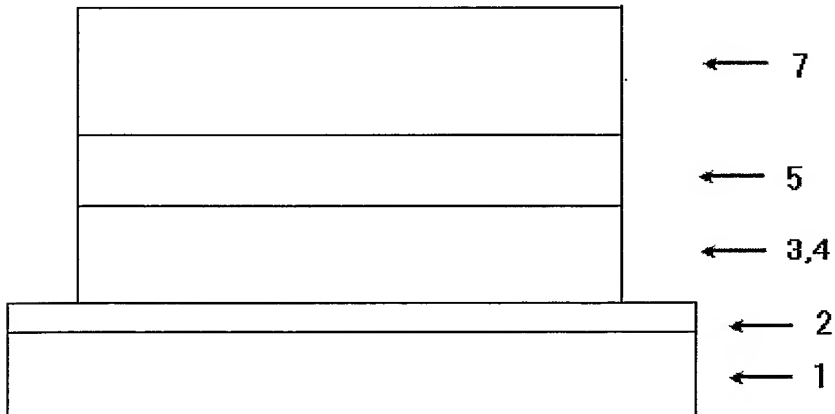


3/8

第3図

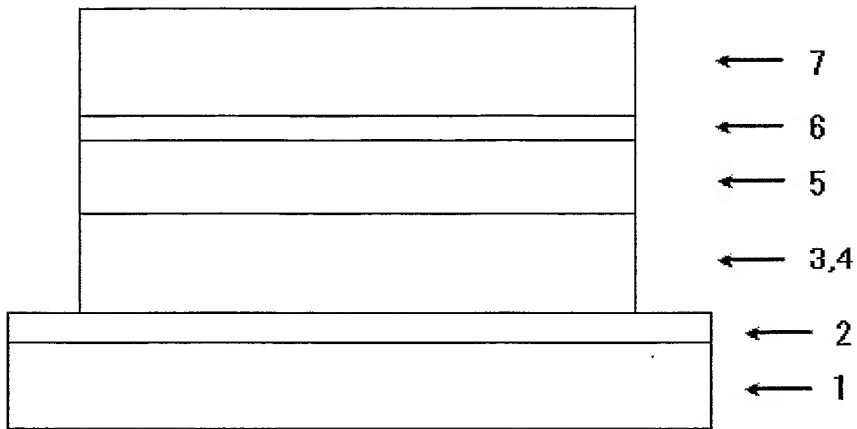


第4図

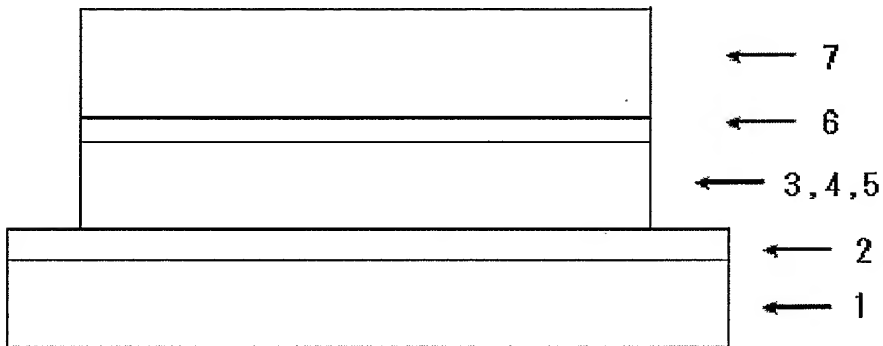


4/8

第5図

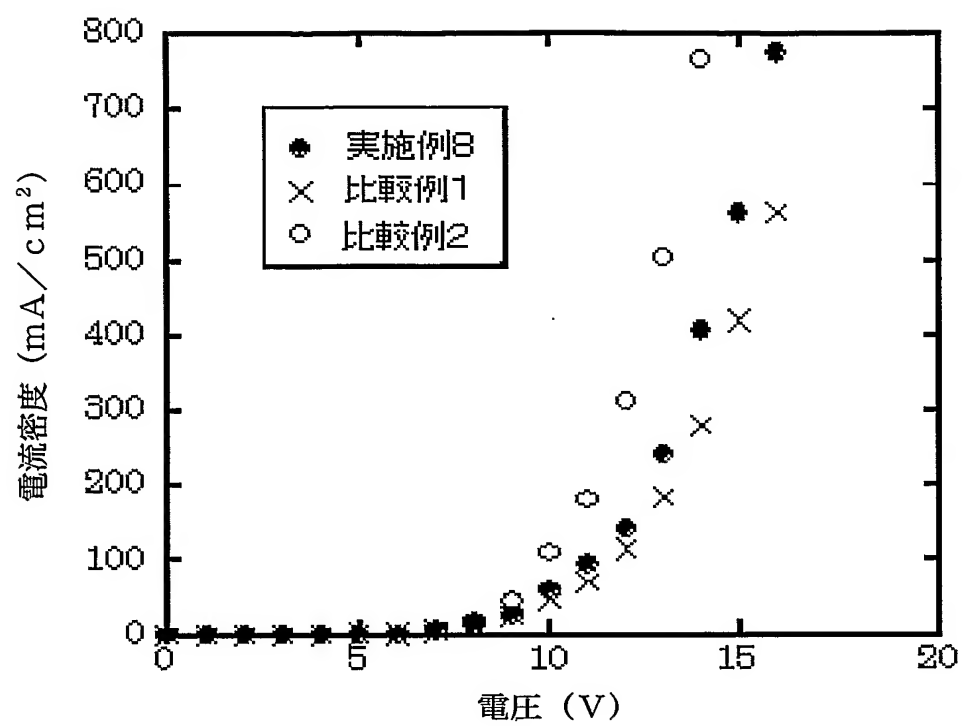


第6図



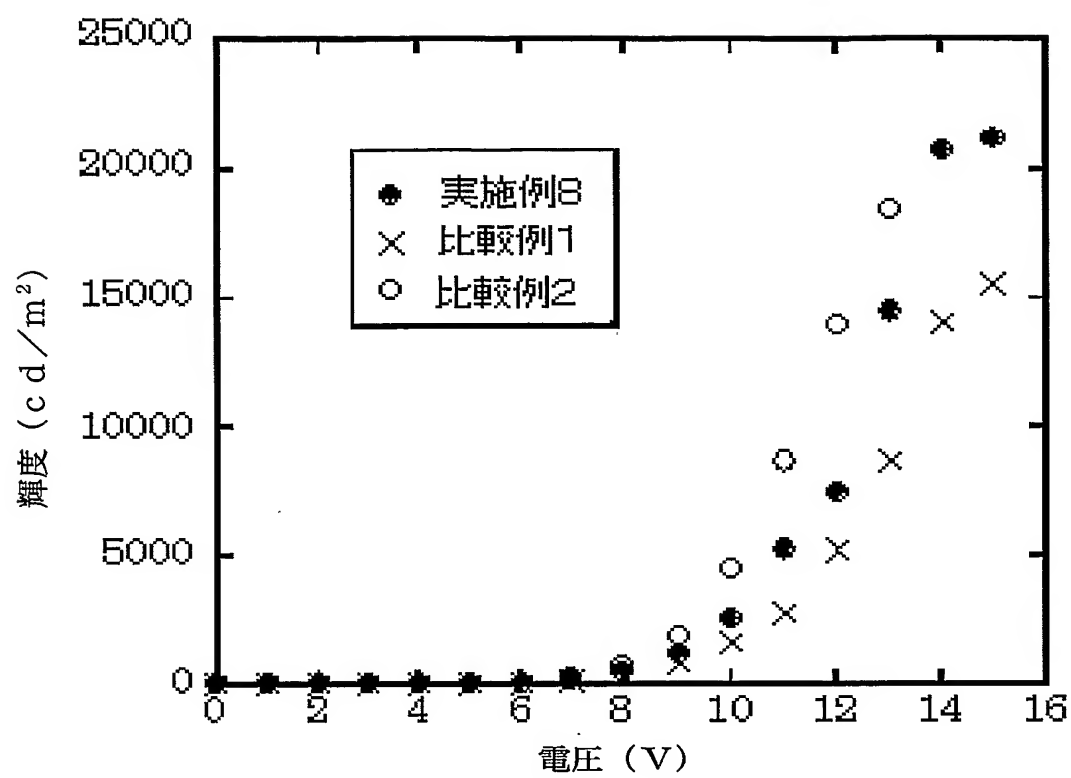
5/8

第7図



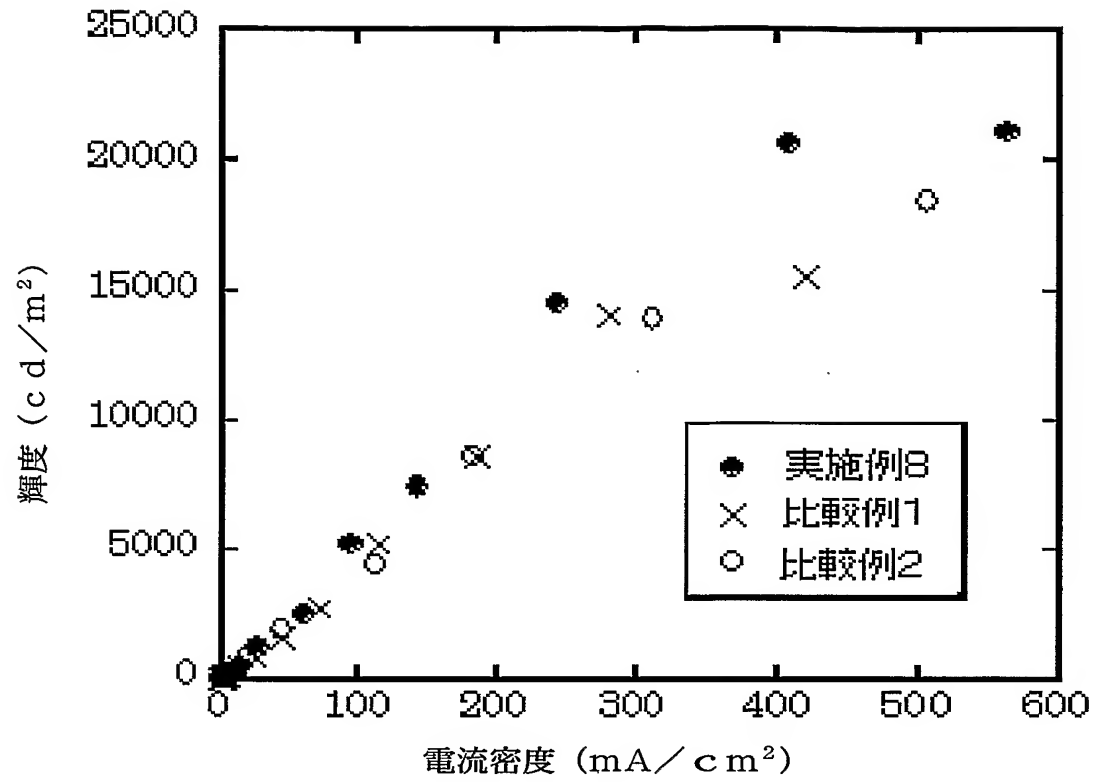
6/8

第8図



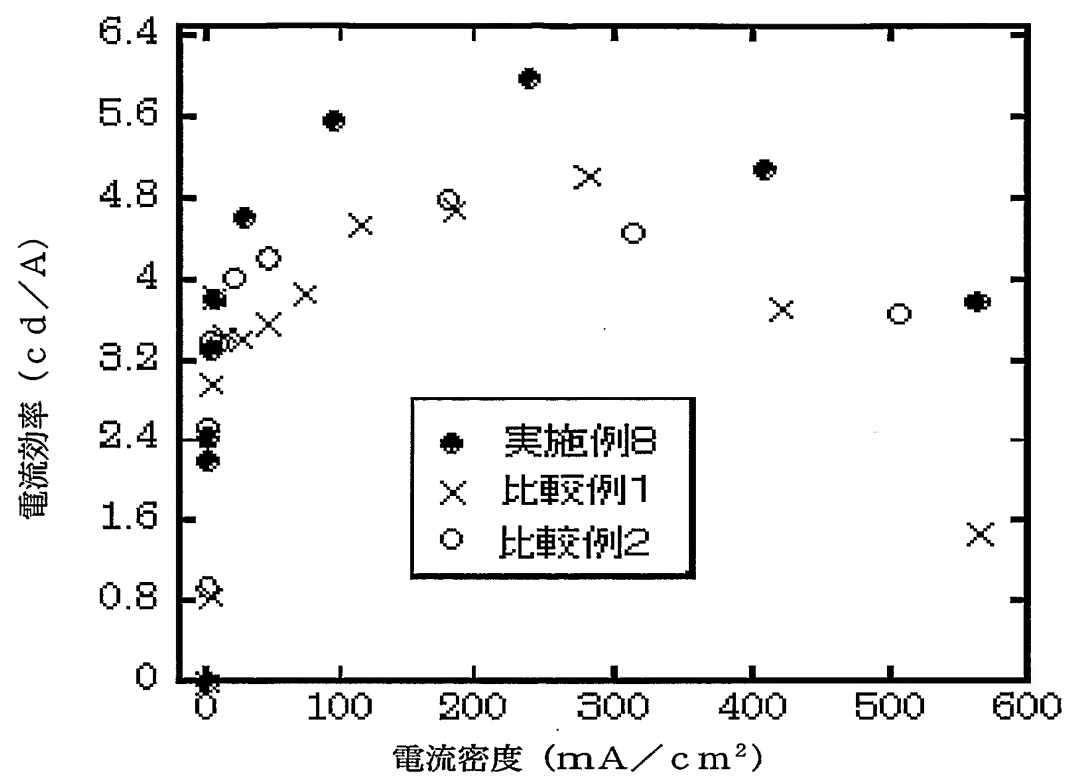
7/8

第9図



8/8

第10図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006426

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> H05B33/22, C07C211/54, C07D209/86, C09K11/06, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> H05B33/22, C07C211/54, C07D209/86, C09K11/06, H05B33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Caplus (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-63335 A (Minolta Co., Ltd.), 29 February, 2000 (29.02.00), Claims 1, 7; pages 24, 44, 51 (Family: none)	1-8
X	JP 10-284252 A (TDK Corp.), 23 October, 1998 (23.10.98), Claims 1, 2; page 7; table 4 (Family: none)	1-8
X	LOUIE J. and HARTWIG J.F., Discrete High	1-8
Y	Molecular Weight Triarylamine Dendrimers Prepared by Palladium-Catalyzed Amination, J.Am.Chem.Soc., 1997, pages 11695 to 11696; Fig. 3	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 May, 2005 (27.05.05)

Date of mailing of the international search report

14 June, 2005 (14.06.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006426

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HARTWIG J.F., Palladium-catalyzed Synthesis of Triarylamine Macromolecules, Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry), 41(1), 2000, pages 420 to 421	1-8
X	HARTWIG J.F. et al., The Synthesis of Triarylamine Macromolecules by Palladium-catalyzed Amination of Aryl Halides, Polymeric Materials Science and Engineering, 80, 1999, pages 41 to 42	1-8
X	JP 7-97355 A (TDK Corp.), 11 April, 1995 (11.04.95), Claim 1; Par. Nos. [0038] to [0040] & EP 611148 A1 & US 5508136 A	1, 5
X	JP 8-3122 A (HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.), 09 January, 1996 (09.01.96), Claim 1; page 7 & EP 650955 A1 & US 5639914 A	1, 5
X	JP 2003-75955 A (Konica Corp.), 12 March, 2003 (12.03.03), Pages 6 to 8 (Family: none)	1-4
Y	JP 8-48656 A (TDK Corp.), 20 February, 1996 (20.02.96), Claims 1, 9; Par. No. [0021]; pages 24 to 26; Par. Nos. [0170] to [0172] & EP 666298 A1 & US 5792557 A	1-8
Y	TOKITO, S. et al., Temperature Dependences of Electroluminescent Characteristics in the Devices Fabricated with Novel Triphenylamine Derivatives, IEEE Transactions on Electron Devices, 44(8), 1997, pages 1239 to 1244, Abstract, Figs. 1, 5	1-8



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> H05B33/22, C07C211/54, C07D209/86, C09K11/06, H05B33/14

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> H05B33/22, C07C211/54, C07D209/86, C09K11/06, H05B33/14

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus (STN)  
REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-63335 A (ミノルタ株式会社), 2000. 2. 29, 請求項 1、請求項 7、p. 24、p. 44、p. 51 (ファミリーなし)	1-8
X	JP 10-284252 A (ティーディーケー株式会社), 1998. 10. 23, 請求項 1、請求項 2、p. 7; 表 4 (ファミリーなし)	1-8
X	LOUIE J. and HARTWIG J. F., Discrete High Molecular Weight	1-8
Y	Triarylamine Dendrimers Prepared by Palladium-Catalyzed Amination, J. Am. Chem. Soc., 1997, p. 11695-11696; 図 3	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 05. 2005

国際調査報告の発送日

14. 6. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉住 和之

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

4 H

3554

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	HARTWIG J.F., Palladium-catalyzed Synthesis of Triarylamine Macromolecules, Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry), 41(1), 2000, p.420-421	1-8
X	HARTWIG J.F. et al., The Synthesis of Triarylamine Macromolecules by Palladium-catalyzed Amination of Aryl Halides, Polymeric Materials Science and Engineering, 80, 1999, p. 41-42	1-8
X	JP 7-97355 A (ティーディーケイ株式会社) 1995.04.11, 請求項1、【0038】 - 【0040】 & EP 611148 A1 & US 5508136 A	1, 5
X	JP 8-3122 A (保土ヶ谷化学株式会社) 1996.01.09, 請求項1、p. 7 & EP 650955 A1 & US 5639914 A	1, 5
X	JP 2003-75955 A (コニカ株式会社) 2003.03.12, p6-8 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 8-48656 A (ティーディーケイ株式会社) 1996.02.20, 請求項1、請求項9、【0021】、p. 24-26、【0170】 - 【0172】 & EP 666298 A2 & US 5792557 A	1-8
Y	TOKITO S. et al., Temperature Dependences of Electroluminescent Characteristics in the Devices Fabricated with Novel Triphenylamine Derivatives, IEEE Transactions on Electron Devices, 44(8), 1997, p.1239-1244, Abstract、図1、図5	1-8